Elektrolyse von Estersalzen

ungesättigter und hydroxylierter Dicarbonsäuren

mit Kaliumacetat.

Dissertation,

eingereicht zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

an der chemischen Abteilung

der Kgl. Technischen Hochschule München

von

Ignaz Bloch

aus Tirschenreuth, Oberpfalz.

München 1902.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Elektrolyse von Estersalzen

ungesättigter und hydroxylierter Dicarbonsäuren

mit Kaliumacetat.

Dissertation,

eingereicht zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
an der chemischen Abteilung

der Kgl. Technischen Hochschule München

von

Ignaz Bloch
aus Tirschenreuth, Oberpfalz.

München 1902.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

„Von der technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.“

Referent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**
Korreferent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule München auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer ausgeführt, dem ich für seine wertvollen Ratschläge bestens danke.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0093

Theoretische Einleitung.

Im Jahre 1849 gelang es Kolbe,[1]) durch Elektrolyse des essigsauren Kaliums Aethan herzustellen. Die Lösung des Kaliumacetats wird, wie die aller Metallsalze, durch den elektrischen Strom in der Weise zersetzt, dass das Kathion ($\overline{K}$) an den negativen Pol geht, dort entladen wird, Wasser zersetzt und in Kaliumhydroxyd übergeführt wird, während das Anion ($CH_3 - \overset{+}{C}OO -$) an die Anode wandert.

$$CH_3 - \overset{+}{C}OO \vdots \overset{-}{K}.$$

Nach der Entladung des Anions können mit diesem verschiedene sekundäre Prozesse erfolgen. Die Hauptreaktion, die besonders in konzentrierten Lösungen eintritt, ist die Abspaltung von Kohlendioxyd und das Zusammentreten zweier Methylgruppen, also synthetische Bildung von Aethan.

$$\begin{matrix} CH_3 \vdots + COO - \\ \vdots \\ CH_3 \vdots + COO - \end{matrix} = 2\,CO_2 + \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}}_{\text{Aethan.}}$$

In zweiter Linie wird Essigsäure aus dem Anion regeneriert, ein Prozess, welcher besonders in verdünnten Lösungen vor sich geht.

$$CH_3 \vdots + COO - \leftarrow H \vdots OH = \underbrace{CH_3 - COOH}_{\text{Essigsäure}} + OH.$$

---

[1]) Kolbe, Ann. 69, 279 (1849).

und endlich wird Essigsäuremethylester gebildet.

$$\begin{array}{l} CH_3 - COO - \\ \qquad\quad \nearrow \\ \qquad\quad CH_3 \vdots COO - \end{array} = \underbrace{CH_3 - COO - CH_3}_{\text{Essigsäuremethylester.}} + CO_2$$

Seit dieser Entdeckung war man bestrebt, den elektrischen Strom zu Synthesen in der organischen Chemie nutzbar zu machen. Bei fettsauren Salzen, wie isovaleriansaurem,[1]) isocapronsaurem und önanthylsaurem Kalium[2]) trat eine solche Synthese ein und Wurtz[3]) konnte durch Elektrolyse eines Gemisches von fettsauren Salzen zu paaren und impaaren Kohlenwasserstoffen gelangen. Dagegen schlugen Versuche, bei Salzen ungesättigter, halogenürter, hydroxylierter und aromatischer Säuren synthetische Produkte zu erhalten, gänzlich fehl. Kekulé[4]) wies bei der Elektrolyse von fumar- und maleïnsaurem Kalium wohl die Bildung von Acetylen nach; dasselbe ist aber kein synthetisch entstandener Körper, sondern nur Spaltungsprodukt des Anions.

$$\begin{array}{l} HC \vdots COO - \\ \vdots\!\| \\ HC \vdots COO - \end{array} = 2\,CO + \underbrace{\begin{array}{c} CH \\ \| \\ CH \end{array}}_{\text{Acetylen.}}$$

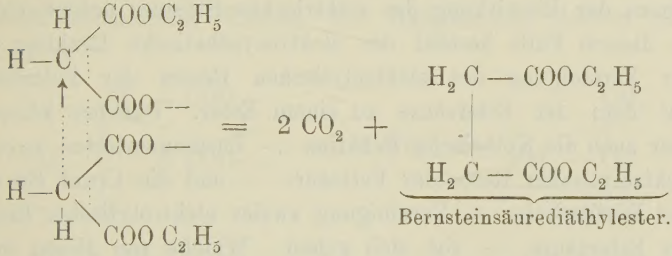
Bei all diesen substituierten oder ungesättigten Säureionen wirkte der an der Anode auftretende Sauerstoff zerstörend auf den elektrolytischen Rest ein, so dass Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und zumeist noch Aldehyde die Resultate der Elektrolyse bildeten. Die Oxydation wird auch nicht verhindert durch Hilfsmittel, welche einer synthetischen Reaktion bei gesättigten Carbon-

---

1) Kolbe, Ann. 69, 260 (1849).
2) Brazier und Gossleth, Ann. 75, 265 (1850).
3) Wurtz, Jahresb. f. Ch. 1885, 575.
4) Kekulé, Ann. 131, 86 (1864).

säuren förderlich sind, wie konzentrierte Lösung, niedrige Temperatur und hohe Stromdichte an der Anode.[1]) So wurden erhalten aus dem äpfelsauren Kalium: CO_2, CO, O, Acet- und Crotonaldehyd;[2]) aus dem weinsauren Kalium: CO_2, CO, O, Formaldehyd und Ameisensäure;[3]) aus dem äthylweinsauren Kalium etwas Ameisensäure.[4])

Einen erheblichen Fortschritt auf diesem Weg bildet die Synthese der Ester von gesättigten Dicarbonsäuren aus den Estersalzen zweibasischer Säuren. Diese Reaktion, welche sich auf die von Guthrie[5]) gefundene elektrolytische Unwirksamkeit der Estergruppe stützt, rührt von Crum Brown und Walker[6]) her und ergibt bei der Anwendung auf unverzweigte und verzweigte Glieder der Malonsäurereihe die im Voraus erwarteten synthetischen Resultate. So entsteht z. B. durch Elektrolyse von Aethylkaliummalonat Bernsteinsäurediäthylester, von Aethylkaliummethylmalonat Dimethylbernsteinsäurediäthylester.



Bernsteinsäurediäthylester.

[1]) Vgl. hierüber v. Miller und Hofer, Ber. d. d. ch. Ges. 27, 461 (1894).

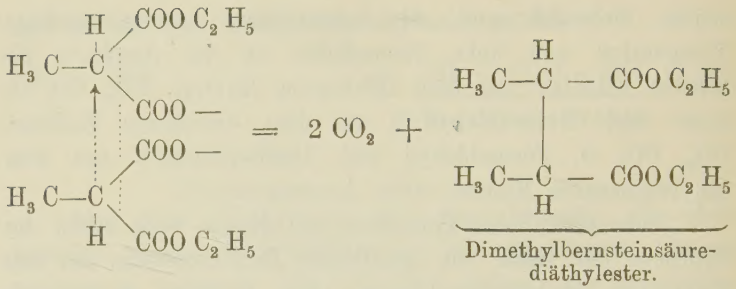
[2]) Brester, Jahresb. f. Ch. 1866, 86; Bourgoin, Jahresb. 1867. 385; v. Miller und Hofer, Ber. 27, 470 (1894).

[3]) Martens, Jahresb. f. Ch. 1853, 407; Kekulé, Ann. 131, 88 (1864); Bourgoin, Jahresb. 1867, 325; v. Miller und Hofer, Ber. d. d. ch. Ges. 27, 468 (1894).

[4]) v. Miller und Hofer, Ber. 27, 470 (1894).

[5]) Guthrie, Ann. 99, 66 (1856).

[6]) Crum Brown und Walker, Ann. 261, 107 (1890); 274, 41 (1893).



Wieder fand diese Reaktion ihre Grenze bei substituierten und ungesättigten Säuren. Die Estersalze der Fumar- und Maleïnsäure lieferten bei der Elektrolyse nur gasförmige ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Oxydationsprodukte[1]) und das der Weinsäure verfiel vollständiger Oxydation.[2])

Erst v. Miller und Hofer[3]) gelangten wieder zu neuen Synthesen, als sie Gemische von fettsauren Salzen mit Estersalzen von Dicarbonsäuren oder Salzen substituierter Monocarbonsäuren der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwarfen. In diesem Falle besteht die elektrosynthetische Reaktion in der Vereinigung des elektrolytischen Restes der Fettsäure mit dem der Estersäure zu einem Ester. Daneben können aber auch die Kolbe'sche Reaktion — Zusammentreten zweier elektrolytischer Reste der Fettsäure — und die Crum Brown und Walker'sche — Vereinigung zweier elektrolytischer Reste der Estersäure — vor sich gehen. Welche von diesen drei synthetischen Wirkungen überwiegt, das hängt von der Mischung der beiden Salze ab.

Bei den von v. Miller und Hofer durchgeführten Versuchen wirkten im Allgemeinen Substituenten nicht hindernd auf die Synthese, sondern nur verschieden auf die Ausbeute ein.

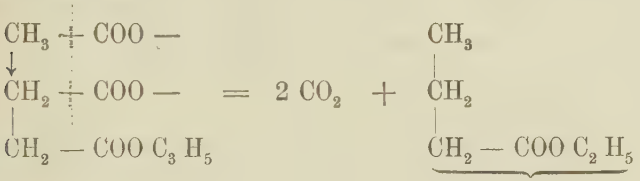
---

[1]) Crum Brown und Walker, Ann. 274, 64 (1893).

[2]) Crum Brown und Walker, Ann. 274, 68 (1893); v. Miller und Hofer, Ber. 27, 470 (1894).

[3]) v. Miller und Hofer, Ber. 28, 2428 (1895).

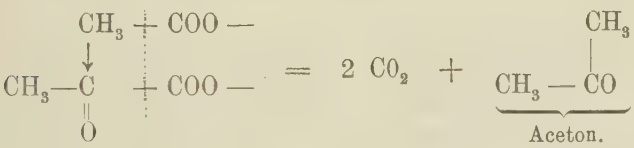
Nach dieser Methode gelang z. B. die Herstellung von Buttersäureäthylester aus Kaliumacetat und dem Estersalz der Bernsteinsäure, von Aethylalkohol aus Kaliumacetat und Kaliumglykolat.



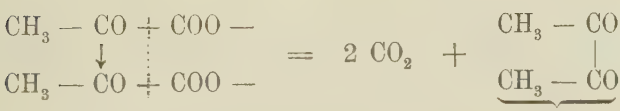
Buttersäureäthylester.

Aethylalkohol.

In neuerer Zeit stellte Hofer[1]) aus keton- und fettsauren Salzen Ketone dar; er erhielt z. B. durch Elektrolyse von brenztraubensaurem Kalium mit Kaliumacetat Aceton und Diacetyl.



Aceton.



Diacetyl.

Es liess sich daher vermuten, dass unter geeigneten Bedingungen auch Estersalze von ungesättigten und hydroxylierten Dicarbonsäuren unter Mitwirkung von fettsauren Salzen synthetisch reagieren würden. Diese Vermutung hat

[1]) Hofer, Ber. 33, 650 (1900).

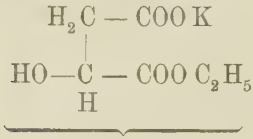
sich bei denjenigen Säuren, die mir Herr Privatdozent Dr. Hofer zur Bearbeitung übertrug, zum grössten Teil bestätigt.

Als fettsaures Salz wurde in allen Fällen Kaliumacetat, von ungesättigten Dicarbonsäuren Maleïn- und Fumarsäure, von hydroxylierten Aepfel- und Weinsäure, sämtliche in Form der Aethylkaliumsalze zur Elektrolyse verwendet.

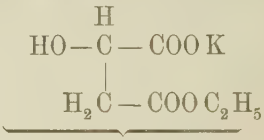
Esterkaliumsalze von Dicarbonsäuren können auf zweierlei Weise hergestellt werden:

1. durch Halbverseifung des Diäthylesters mit alkoholischem Kaliumhydroxyd und
2. durch Neutralisation von Estersäuren mit Kaliumbicarbonat oder Kaliumcarbonat.

Während bei Maleïn-, Fumar- und Weinsäure nach beiden Methoden Estersalze entstehen, welche vollständig gleich sind, ist bei der Aepfelsäure die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass zwei verschiedene, stellungsisomere Estersalze erhalten werden, entsprechend den beiden Formeln:



Estersalz I
(Aethylkaliummalat I)
1 Aethyl 2 Oxy 4 Kaliumsuccinat.

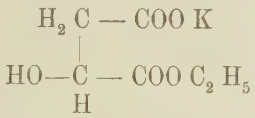


Estersalz II
(Aethylkaliummalat II)
1 Aethyl 3 Oxy 4 Kaliumsuccinat.

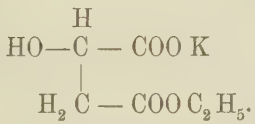
Bei dem einen Isomeren, dem Estersalz I, sitzt das Hydroxyl an dem der Estergruppe benachbarten Kohlenstoffatom, beim Estersalz II ist das Hydroxyl-haltige Kohlenstoffatom durch ein Methylenradikal von der Estergruppe getrennt. Welches von beiden Isomeren nach der einen oder andern Methode entsteht, musste sich aber bei der Elektrolyse dieser Estersalze mit essigsaurem Kalium feststellen lassen, wie dies schon früher v. Miller und Hofer an dem Beispiel der Tricarballylsäure[1]) dargethan haben. Es hat sich nun in der

[1]) v. Miller und Hofer, Ztschrft. f. Elektroch. 4, 55.

That ergeben, dass nach den angegebenen Methoden zwei verschiedene Esterkaliumsalze der Aepfelsäure gewonnen werden und zwar durch Halbverseifung des Diesters das als Estersalz I bezeichnete von der Formel:

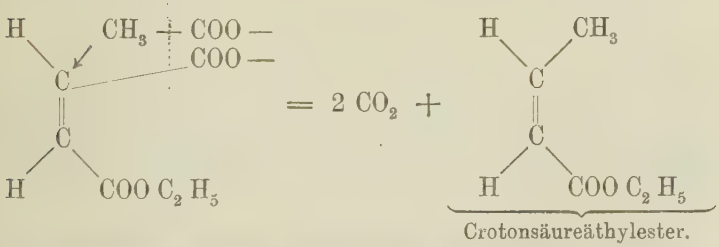


und durch die Neutralisation der Estersäure das Estersalz II von der Formel:

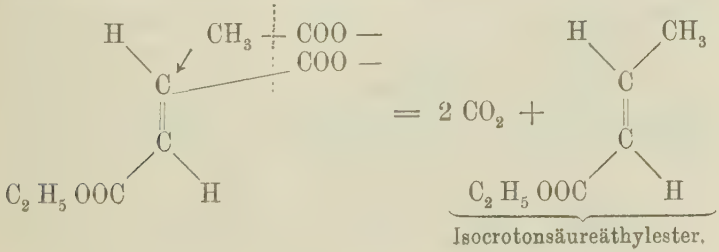


Die nach der v. Miller und Hofer'schen Reaktion sich bildenden synthetischen Produkte sind bei den einzelnen von mir angewandten Estersalzen die folgenden:

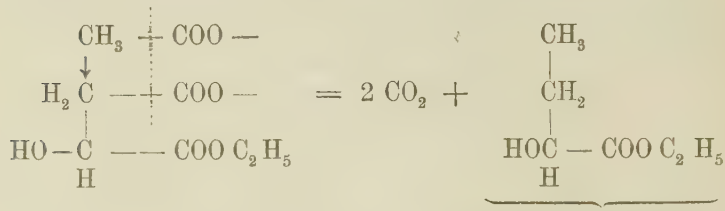
1. Aethylkaliummaleïnat + Kaliumacetat: Crotonsäureäthylester.



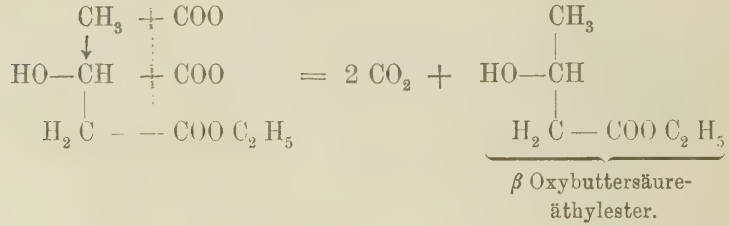
2. Aethylkaliumfumarat + Kaliumacetat: Isocrotonsäureäthylester.



3. Aethylkaliummalat I + Kaliumacetat: α Oxybuttersäureäthylester.



4. Aethylkaliummalat II + Kaliumacetat = β Oxybuttersäureäthylester.

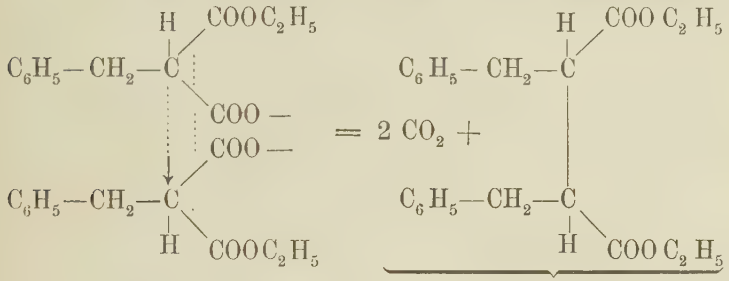


Nur das Esterkaliumsalz der Weinsäure lieferte, mit essigsaurem Kalium elektrolysiert, nicht die Spur eines synthetischen Körpers; es fiel nur vollständiger Zerstörung anheim.

Ausser den oben bezeichneten Körpern wurden aber auch, begünstigt durch die Gegenwart von Kaliumacetat, Substanzen gewonnen, welche nach der Crum Brown - Walker'schen Reaktion durch Zusammentreten zweier elektrolytischer Reste der Estersäure entstanden sind. v. Miller und Hofer [1]) wiesen schon bei der Elektrolyse von benzylmalonsaurem Estersalz darauf hin, dass sich bei Gegenwart von Kalium-

[1]) v. Miller und Hofer, Ztschrft. f. Elektroch. 4, 57.

acetat Dibenzylbernsteinsäureester unter den Elektrolysenprodukten fände, während bei Abwesenheit dieses fettsauren Salzes der gleiche Ester nicht konstatiert werden konnte.

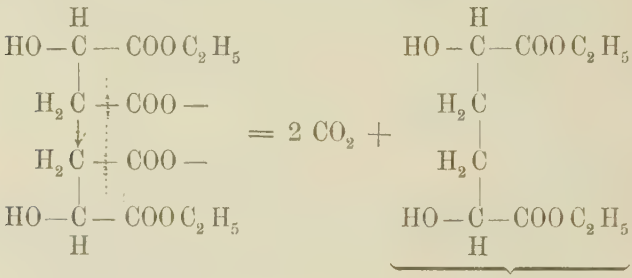


Dibenzylbernsteinsäure-diäthylester.

Auch bei den hier vorliegenden Säuren zeigte sich diese Eigenschaft des Kaliumacetats, in minderem Grade bei den ungesättigten, in stärkerem bei den hydroxylierten. Bei den Aepfelsäureestersalzen überwog diese Reaktionsweise allem Anschein nach sogar die einfache Addition von Methyl an den elektrolytischen Rest der Estersäure. Bei der Maleïnsäure liess sich nicht fesstellen, ob der nach diesem Prozess zu erwartende Muconsäurediäthylester unter den Elektrolysenprodukten vorhanden war, wohl aber dürfte bei der Fumarsäure dessen Bildung mit grosser Wahrscheinlichkeit erfolgt sein. Bemerkenswert ist, dass unter den gleichen Bedingungen das Estersalz der Fumarsäure wesentlich grössere Mengen synthetischer Produkte lieferte, als dasjenige der Maleïnsäure, eine Thatsache, die sich wohl damit erklären lässt, dass im Falle der Fumarsäure die Estergruppe dem Eintritt von Methyl weniger hinderlich ist, als in dem der Maleïnsäure.

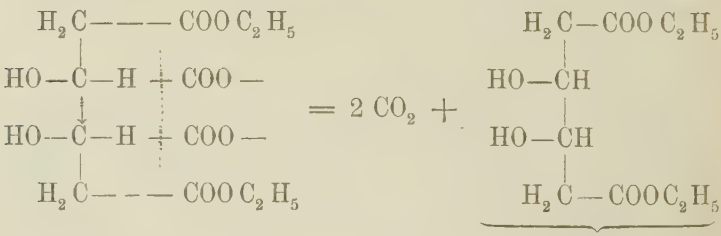
In stärkerem Masse als die Estersalze der ungesättigten Dicarbonsäuren reagierten diejenigen der Aepfelsäure nach Crum Brown und Walker; sie lieferten zum grössern Teil Produkte, welche aus zwei ihrer elektrolytischen Reste zu-

sammengesetzt sind; und zwar resultierte aus dem durch Halbverseifung hergestellten Estersalz, das wir als Aethylkaliummalat I bezeichneten, hauptsächlich 2,5 Dioxyadipinsäurediäthylester (Adipoweinsäureester),



2,5 Dioxyadipinsäurediäthylester,

während das durch Neutralisation der Esteräpfelsäure entstandene Esterkaliumsalz, dem ich die Bezeichnung Aethylkaliummalat II beilegte, 3,4 Dioxyadipinsäurediäthylester ergab.



3,4 Dioxyadipinsäureäthylester.

Endlich waren bei beiden Estersalzen Ester zu konstatieren, welche ihren Eigenschaften nach aromatischer Natur zu sein schienen, von denen jedoch nur so geringe Mengen vorlagen, dass über deren Entstehung und Zusammensetzung nichts Bestimmtes festgestellt werden konnte.

Als Nebenprodukte nicht synthetischer Art, sondern durch Oxydation vermittelst des elektrolytischen Sauerstoffs

entstanden, konnten beim Estersalz der Fumarsäure nur Acetaldehyd und der jedenfalls durch Kondensation aus diesem gebildete Crotonaldehyd nachgewiesen werden. Die Elektrolyse des Estersalzes der Maleïnsäure förderte ausser diesen beiden Aldehyden noch etwas Acroleïn und Aethylalkohol zu Tage. Die Bildung von Aethylalkohol und Acetaldehyd dürfte in allen Fällen durch Oxydation der Estergruppe erfolgt sein, welche bei dem vollständigen Zerfall der elektrolytischen Reste noch verblieb.

$$— COO C_2 H_5 \leftarrow + OH \quad = CO_2 \underbrace{+ C_2 H_5 OH}_{\text{Aethylalkohol.}}$$

$$— COO\,C_2\,H_5 + O_2 = CO_2 + — \overset{H}{\underset{H}{C}} — CH_3 + O_2 =$$

$$CO_2 + OH \underbrace{+ O = \overset{H}{C} — CH_3}_{\text{Acetaldehyd.}}$$

Von den Estersalzen der Aepfelsäure gab das eine ein für seine Konstitution sehr bezeichnendes Oxydationsprodukt. Während nämlich bei dem durch Halbverseifung dargestellten Aethylkaliummalat I auch nur Acet- und Crotonaldehyd die Begleiter der synthetischen Ester bildeten, hatte sich unter den Elektrolysenprodukten von Aethylkaliummalat II ein dritter Ester befunden, der Formylessigester oder β Oxyacrylsäureester, welcher zugleich mit Crotonaldehyd, der Oxydationswirkung an der Anode, seine Entstehung verdankt.

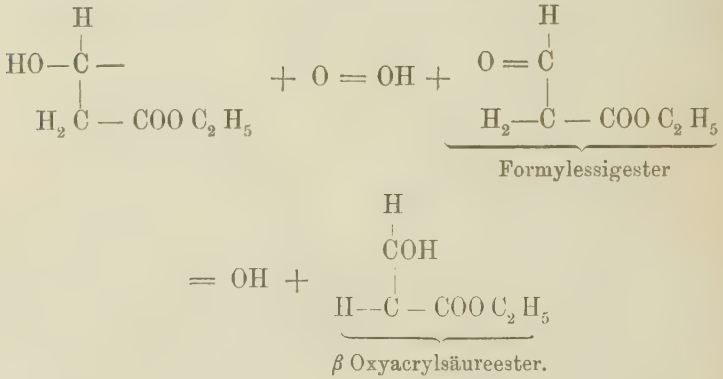
Das Anion des Aethylkaliummalats II hat folgende Form:

$$HO — \overset{H}{C} — COO —$$

$$H_2\,C — COO\,C_2H_5.$$

Der elektrolytische Sauerstoff greift nun an der Stelle ein, wo dieser Komplex am lockersten, am leichtesten zu

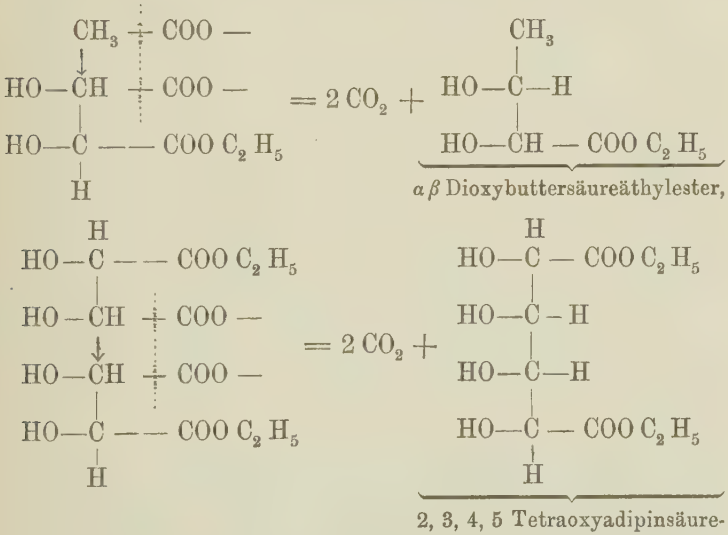
Veränderungen geneigt ist. Hier ist die Carbinolgruppe dieser Ort. Die freie Valenz (nach Abspaltung des Kohlendioxyds) und die vorhandene Hydroxylgruppe begünstigen die Oxydation an diesem Kohlenstoffatom ungemein, die Carbinolgruppe wird in die Aldehydgruppe verwandelt, und der elektrolytische Rest geht zum grossen Teil in Formylessigester (oder dessen Enolform β Oxyacrylsäureester) über.



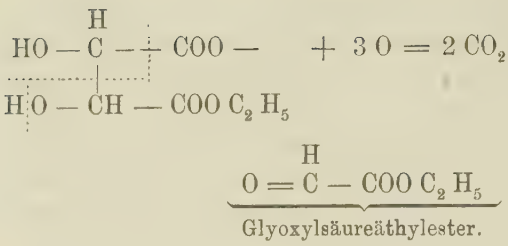
Wie aus den oben angegebenen Formeln ersichtlich, können also bei der Elektrolyse der zwei isomeren Esterkaliumsalze der Aepfelsäure mit Kaliumacetat von einander ganz verschiedene Produkte entstehen, Produkte, welche die Konstitution des angewandten Estersalzes sofort erkennen lassen. Entstehen nämlich α Oxybuttersäure- und 2,5 Dioxyadipinsäureester bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf das Gemisch von Estersalz und Kaliumacetat, so ist das ein Beweis dafür, dass im angewandten Estersalz die Hydroxylgruppe in α- oder 2-Stellung zur Estergruppe sich befunden hat. Das war aber der Fall bei dem durch Halbverseifung des Diesters gewonnenen Aethylkaliummalat I. Umgekehrt enthält das Aethylkaliummalat II, nämlich dasjenige, das durch Neutralisation der Esteräpfelsäure sich bildete, das Hydroxyl in β- oder 3-Stellung zur Estergruppe, da es bei

der Elektrolyse mit Kaliumacetat die charakteristischen Produkte lieferte: β Oxybuttersäureester, 3,4 Dioxyadipinsäureester und Formylessigester. — Bemerkenswert beim Durchgang des elektrischen Stromes durch die Lösungen der Estersalze der Aepfelsäure ist das Auftreten ungesättigter Kohlenwasserstoffe in den am positiven Pol abziehenden Gasen, eine Thatsache, die schon früher bei ähnlich konstituierten Verbindungen, z. B. bei der Elektrolyse von β oxybuttersaurem Salz[1]) beobachtet worden war.

Ich habe schon oben darauf hingewiesen, dass das Estersalz der Weinsäure das einzige von mir untersuchte war, das, mit Kaliumacetat elektrolysiert, keinen Körper lieferte, dessen Entstehung durch einen synthetischen Prozess sich erklären liesse. Man konnte, wenn die elektrolytischen Vorgänge in derselben Weise stattgefunden hätten, wie bei den Estersalzen der andern Säuren, folgende Produkte erwarten:



[1]) v. Miller und Hofer, Ber. 27, 464 (1894).

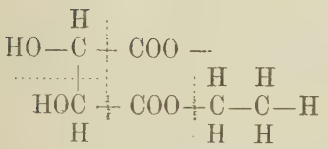


Glyoxylsäureäthylester.

Aber der Weinsäurerest bietet in den benachbarten Kohlenstoff-Atomen mit je einem Hydroxyl Stellen, welche dem aktiven elektrolytischen Sauerstoff Gelegenheit zu schärfstem Eingreifen geben. Seine oxydierende Macht ist hier so stark, dass der ganze Komplex des elektrolytischen Restes zertrümmert wird; dabei kommen grössere Quantitäten von Aethylalkohol zum Vorschein, die, wie schon bei dem Fall der Maleïnsäure erörtert wurde, von einer Zerstörung der Estergruppe hergeleitet werden dürfen. Trotzdem könnte man, in ähnlicher Weise wie bei der Apfelsäure Formylessigester entstand, auch hier erwarten, dass die Oxydation des elektrolytischen Restes auf halbem Wege stehen geblieben sei; jedoch liess sich die Verbindung, welche unter solchen Umständen gewiss hätte entstehen müssen, der Glyoxylsäureäthylester, unter den Elektrolysenprodukten absolut nicht auffinden. Dafür konstatierte ich zu meinem Erstaunen freie Glyoxylsäure im Elektrolyten. Ihre Bildung ist nicht gut anders zu erklären, als dass ihr Ester wirklich vorhanden war, bei seiner Entstehung jedoch sofort verseift wurde, oder aber, dass eine komplizierte Oxydation freier Aethylweinsäure eintritt.

Ausser der Glyoxylsäure wies der Elektrolyt noch zwei andere Säuren auf, Oxalsäure und Essigsäure. Letztere ist wohl aus ihrem Anion regeneriert worden, während erstere, zusammen mit Acet- und Crotonaldehyd, der Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs ihre Bildung verdankt.

$$CH_3 - COO - \leftarrow H\,OH = OH + \underbrace{CH_3 - COOH}_{\text{Essigsäure,}}$$



$$+ 10\,O = 4\,CO_2 + 3\,H_2O + OH +$$

$$\underbrace{HOOC - COOH}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Die elektrolytischen Versuche wurden in dem von Hofer[1]) konstruierten Apparaten vorgenommen. Bei allen Elektrolysen wurde zur Ableitung der Wärme, die beim Durchgang der relativ starken Ströme entstand, der Apparat in ein Gefäss mit konstant durchfliessendem Wasser gebracht. — Der Anodenraum enthielt das Gemisch der Lösungen von Estersalz und Kaliumacetat, der Kathodenraum dagegen Kaliumcarbonatlösung. Um das bei der Elektrolyse aus letzterer entstehende Kaliumhydroxyd immer wieder in Kaliumcarbonat überzuführen, wurde während der ganzen Dauer des Stromdurchgangs Kohlendioxyd eingeleitet.

Für das Estersalz erwies sich eine Konzentration von 1,5 g auf 1 ccm Wasser als sehr günstig, nur bei der Weinsäure konnte das gleiche Verhältnis nicht aufrecht erhalten werden, weil deren Estersalz an und für sich schwerer löslich war und auch in grösserer Verdünnung auf Zusatz von konzentrierter Kaliumacetatlösung wieder ausfiel. — Die Kaliumacetatlösung war durch Schütten und Stehenlassen mit etwas Silberoxyd und nachheriges Filtrieren chlorfrei gemacht worden; sie zeigte beim Titrieren mit Normalschwefelsäure und Tropäolin einen Gehalt von 0,81 g pro

[1]) Hofer, Ber. 27, 465 (1894).

1 ccm, wurde bei den meisten Versuchen jedoch in der Verdünnung 0,7 g pro 1 ccm verwendet. — Das Gemisch von Estersalz und Kaliumacetat bestand bei den meisten Versuchen aus 1 Molekül Estersalz und 3 Molekülen Kaliumacetat; mit diesem Mischungsverhältnis wurden im allgemeinen die günstigsten Ausbeuten erreicht; bei einzelnen Elektrolysen wurden aber auch 4 oder 5 Moleküle Kaliumacetat auf 1 Molekül Estersalz in Anwendung gebracht.

Das in den Kathodenraum eingeleitete Kohlendioxyd wurde in einem Thiele'schen Apparate aus Schwefelsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) und Kaliumcarbonatlösung (1 g K_2CO_3 in 1 ccm H_2O) entwickelt und durch eine Wasserflasche mit Wasser geleitet. — Die am positiven Pol abziehenden Gase liess ich ein U-Rohr passieren, welches Wasser enthielt, fing sie dann in einer Sammelflasche auf und analysierte sie mit den Hempel'schen Apparaten. Sie zeigten vornehmlich Geruch nach Aethan und nach mitgerissenem Ester.

Der Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie von 20 oder 30 Volt entnommen. Die Oberfläche der Anode betrug $^1/_2$ qcm und auf sie beziehen sich die angegebenen Stromstärken.

Die positiven Elektrolyte nahmen nach kurzer Dauer der Einwirkung des Stromes gelbe, dann immer dunklere Färbung an. Zur besseren Mischung der Flüssigkeit an der Anode wurde jede halbe Stunde Luft durchgeblasen. — Im allgemeinen nahm ich nach je 2 Stunden eine Untersuchung der abziehenden Gase vor und brachte hernach den positiven Elektrolyten aus dem Anodenraum in einen Kolben, um ihn dort eventuell einer Neutralisation zu unterziehen.

Die geringe Ausbeute an Elektrolysenprodukten, das Entstehen von drei oder noch mehr ölartigen Körpern neben einander und die Unmöglichkeit, ein solches Gemisch kleiner Mengen vollständig zu trennen und rein zu erhalten, liess

eine Identifizierung der Produkte durch Elementaranalyse nur selten zu. In den meisten Fällen reichten Geruch, Schmelz- oder Siedepunktsbestimmung und einzelne charakteristische Reaktionen zur Erkennung hin.

Elektrolyse von Aethylkaliummaleïnat mit Kaliumacetat.

Herstellung von Aethylkaliummaleïnat.

Das Estersalz der Maleïnsäure wurde nach Shields[1]) durch Neutralisation von Aethylmaleïnsäure dargestellt, welch letztere sich durch Auflösen von Maleïnsäureanhydrid in absolutem Alkohol bildet. 100 g reiner Maleïnsäure (von Kahlbaum) wurden in einem Erlenmeyer-Kolben nach und nach mit 200 g Acetylchlorid versetzt. Die Einwirkung erfolgte anfangs so heftig, dass sie durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gemässigt werden musste, liess aber allmählich nach und wurde durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt. Es resultierte neben am Boden festsitzenden Harzen eine dicke gummöse Flüssigkeit, die einige Zeit nach dem Herausnehmen des Kolbens aus dem heissen Wasserbade erstarrte. Die wieder erwärmte Flüssigkeit wurde vom Harz abgegossen und im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck ging bis 75° eine farblose Flüssigkeit über, bestehend aus Acetylchlorid und Essigsäure, während das Maleïnsäureanhydrid zwischen 75 und 87° destillierte und dabei im Kondensationsrohr erstarrte. Es musste daher schnell übersublimiert werden, was am besten aus einem Fraktionskolben mit kurzem Kondensrohr geschah, das in einem zweiten Fraktionskolben endigte, welch letzterer gekühlt und mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt war. Bei der Sublimation hinterblieb ein beträchtlicher kohliger Rückstand. — Zur Herstellung des Esterkalium-

[1]) Shields, Journ. Chem. Soc. 59, 740.

salzes wurde das in langen, spiessartigen Krystallen erhaltene Maleïnsäureanhydrid auf dem Wasserbade in nicht zu viel absolutem Alkohol gelöst und portionenweise mit reinem, trockenem Kaliumcarbonat bis zu völliger Neutralisation versetzt. Es schied sich erst ein kleiner Niederschlag von Dikaliummaleïnat aus und endlich erstarrte die Flüssigkeit zu einer Menge blättriger Krystalle von Aethylkaliummaleïnat. Zur Trennung von Dikaliummaleïnat und überschüssigem Kaliumcarbonat wurde das Esterkaliumsalz in überschüssigem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, heiss filtriert und nach Abdampfen eines grossen Teiles des Alkohols erstarren gelassen. Die nach vollständiger Abkühlung ausgefallenen Krystalle wurden abgesaugt und zur Entfernung etwa vorhandenen Diäthylesters mehrmals mit Aether gewaschen. Die auf Thon getrockneten weissen seideglänzenden Schuppen schmolzen bei 185° unter Bräunung und Gasentwicklung. Die Ausbeute belief sich auf 70,5 g Estersalz. — Während der ganzen Dauer der Operation machte sich ein Nase und Augen stark reizender Geruch bemerkbar.

Elektrolyse.

Ich führte zuerst einen Versuch durch, bei welchem das Mischungsverhältnis 1 Molekül Aethylkaliummaleïnat und 3 Moleküle Kaliumacetat war.

Kathodenraum.	Anodenraum.
Kaliumcarbonatlösung.	30 g Aethylkaliummaleïnat, gelöst in 20 ccm Wasser + 69 ccm Kaliumacetatlösung (1 ccm enthält 0,7 g $KC_2H_3O_2$).

Die Stromstärke betrug 2 Ampère, die Spannung 15 bis 18 Volt.

Die am positiven Pol abziehenden Gase zeigten folgende Zusammensetzung:

Nach		2^h	4^h	6^h
CO_2	=	80,2 Vol. %	79,4 %	82,0 %
unges. Kohlenw.	=	2,6 „	2,8	2,0
O	=	1,6 „	1,6	1,6
CO	=	2,0 „	2,2	1,8
Gasrest	=	13,6 „	14,0	12,6

Nach		8^h	10^h
CO_2	=	79,4 %	78,2 %
unges. Kohlenw.	=	2,4	2,2
O	=	2,0	1,4
CO	=	0,6	1,4
Gasrest	=	15,6	16,8

Schon nach kurzer Dauer der Elektrolyse färbte sich der Elektrolyt gelb, und später waren Estergeruch und Oeltropfen wahrzunehmen. Letztere traten nach einiger Zeit zu einer Oelschichte zusammen, welche nach dem jedesmaligen Luftdurchblasen behufs besserer Mischung der Flüssigkeitsschichten besonders deutlich sichtbar war. Nach je zwei Stunden währendem Durchgang des elektrischen Stromes wurde die Anodenflüssigkeit aus dem Apparat herausgenommen und bei saurer Reaktion, die sich nach der vierten Stunde zeigte, mit Kaliumbicarbonat neutralisiert. Dann wurde das Oel abgehoben, der wässerige Teil mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und Aether und Ester vereinigt. Nach zehnstündiger Elektrolyse, während welcher sich der Elektrolyt dunkelrot gefärbt hatte, war keine Oelbildung mehr zu bemerken und da ausserdem das Anwachsen des Kohlenoxydgehaltes in den an der Anode entwickelten Gasen verstärkte Oxydationserscheinungen anzeigte, wurde die Elektrolyse abgebrochen.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Der Inhalt der Vorlage, welche die am positiven Pol entweichenden Gase passierten, besass saure Reaktion. Ich neutralisierte denselben mit Kaliumbicarbonat, schüttelte einige Male mit Aether aus und vereinigte diesen ätherischen Extrakt mit den entstandenen öligen Produkten. Auch die Anodenflüssigkeit wurde mit Aether extrahiert, nachdem sie mit Kaliumbicarbonat bis zu neutraler Reaktion versetzt worden war. Das Neutralisieren war stets vom Auftreten des erstickenden Geruches von Acetaldehyd begleitet. Die gesamte ölig-ätherische Flüssigkeit wurde nun mit geschmolzenem Chlorcalium getrocknet, von letzterem filtriert und destilliert. Es konnten 3 Fraktionen unterschieden werden:

1. Fraktion: Hauptteil bis 60° übergehend.
2. „ „ von 120 bis 140° übergehend.
3. „ „ „ 160 „ 214° „

Im Fraktionskolben blieb ein Rückstand von schwarzem, theerigem Aussehen, der sich weder in Soda, noch in wässeriger Kalilauge löste, mit alkoholischem Kaliumhydroxyd aber zum grössten Teil in Lösung ging. Vermutlich war also ein Ester in diesem Rückstand enthalten. Dieser wurde mit alkoholischem Kali verseift, aber das Verseifungsprodukt hinterblieb beim Abdampfen des Alkohols nur als schwarze, unerquickliche Masse, aus der sich nichts isolieren liess und die deshalb nicht weiter untersucht wurde.

1. Fraktion bis 60°.

Das bis etwa 55° übergegangene Destillat zeigte unverkennbar den stechend scharfen Geruch des Acroleïns. Eine Charakterisierung dieses Körpers konnte wegen der ganz geringen Menge und infolge des Umstandes, dass gleichzeitig Acetaldehyd vorlag, nicht vorgenommen werden. Die letzten

Anteile der Fraktion enthielten eine mit Wasserdämpfen destillierbare Flüssigkeit, welche sich nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch den Siedepunkt 77—80°, den weingeistigen Geruch und die Jodoform-Reaktion als Aethylalkohol erwies. Ein bei der Fraktionierung desselben verbleibender kleiner Rest wurde durch den Geruch als Crotonaldehyd erkannt.

2. Fraktion, 120 — 140°.

Die 2. Fraktion war in Wasser und kohlensaurem Alkali unlöslich, mit konzentriertem wässerigen Kaliumhydroxyd trat beim Erwärmen Lösung derselben ein; es dürfte daher ein Ester vorgelegen haben. Ein Tropfen des Oeles entfärbte sofort eine Lösung von Brom in Chloroform, so dass mit Sicherheit das Vorhandensein eines ungesättigten Körpers nachgewiesen war. — Das Oel wurde nun mit überschüssigem alkoholischen Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade am Rückflusskühler verseift und dann bis zum Verschwinden der nach dem Zusatz von Phenolphtaleïn entstandenen violetten Färbung Kohlendioxyd eingeleitet. Der Alkohol wurde hernach im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier angesäuert. Dabei trat vor allem der sehr charakteristische Geruch nach Crotonsäure auf, und mit Wasserdämpfen konnte eine Säure überdestilliert werden, die, aus dem Destillat mit Aether ausgezogen und mit Chlorcalcium getrocknet, nach dem Verdunsten des Aethers als gelbes, dickes Oel hinterblieb, aus dem sich nach mehrtägigem Stehen in einem kühlen Raume prismenförmige Krystalle ausschieden. Zur Befreiung von noch anhaftendem Oel wurden die Krystalle abgepresst und aus Aether umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 72° und zeigten den charakteristischen Geruch der Crotonsäure. — Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Teil davon mit Brom über Nacht stehen gelassen; es resultierten lange, spiessartige Krystalle

der $\alpha\beta$ Dibrombuttersäure vom Schmelzpunkt 85°.[1]) Es ist daher kein Zweifel, dass die aus dem Oel durch Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle wirklich Crotonsäure sind; aus derselben wurden noch das Natriumsalz, das beim Erhitzen mit Wasser zersetzliche Bleisalz und das Silbersalz hergestellt; letzteres schwärzte sich beim Kochen in der wässerigen Flüssigkeit und gab einen Silberspiegel.

In dem nach der Wasserdampfdestillation verbleibenden Rückstand konnte nichts Weiteres gefunden werden. Die 2. Fraktion besteht also der Hauptsache nach aus dem nach der v. Miller und Hofer'schen Reaktion erwarteten Crotonsäureäthylester.

$$H—C — CH_3$$

$$H—C — COOC_2H_5.$$

3. Fraktion, 160—214°.

Von der 3. Fraktion lag nur eine geringe Menge vor, welche sich ebenfalls wie ein Ester verhielt, aber schwerer als Wasser war. Sie wurde mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift und der nach dem Verdampfen des Alkohols verbliebene Rückstand zur Reinigung von Schmieren mit Aether gewaschen. Beim Behandeln mit heissem Alkohol ging eine geringe Menge eines Kaliumsalzes in Lösung, das sich nach dem Erkalten des Alkohols in schimmelpilzartigen Krystallaggregaten abschied. Die daraus gewonnene Säure bildete einen zähen Syrup, welcher Brom addierte. Wegen der geringen Menge konnte die Untersuchung dieser Fraktion nicht durchgeführt werden.

Bei einer zweiten Elektrolyse nahm ich das Mischungsverhältnis so, dass auf 1 Molekül Aethylkaliummaleïnat

[1]) Körner, Ann. 137, 234 (1866). — C. Kolbe, Journ. f. pr. Ch. 25, 396 (1882).

4 Moleküle Kaliumacetat kamen und zwar wurden hiezu 18 g Estersalz und 55,2 ccm Kaliumacetatlösung (1 ccm = 0,7 g) verwendet. Den Strom hielt ich wieder auf 2 Ampère, die Spannung betrug 17—20 Volt. Die Gasanalysen ergaben folgende Zahlen:

	Nach	2^h	4^h	6^h
CO_2	=	69,2 %	73,2 %	76,6 %
unges. Kohlenw.	=	1,2	1,8	3,0
O	=	1,6	1,6	1,8
CO	=	1,2	1,6	?
Gasrest	=	26,8	21,8	?

	Nach	8^h
CO_2	=	77,0 %
unges. Kohlenw.	=	2,2
O	=	1,8
CO	=	1,8
Gasrest	=	17,2

Aus denselben ist zu ersehen, dass bei diesem Mischungsverhältnis anfangs nur essigsaures Kalium zersetzt wird. Es tritt denn auch die Oelbildung viel später ein als bei dem ersten Versuch, dagegen reagierte der positive Elektrolyt erst nach der sechsten Stunde sauer. Die Menge des öligen Produktes war nicht wesentlich verschieden von der beim ersten Versuch erhaltenen, die Elektrolyse dauerte aber länger, so dass sich für dieses Mischungsverhältnis kein Vorteil ersehen liess. Wie nicht anders zu erwarten, ergab die Untersuchung des Elektrolysenproduktes dieselben Resultate, wie sie beim ersten Versuch beschrieben sind.

Elektrolyse von Aethylkaliumfumarat mit Kaliumacetat.

Herstellung von Aethylkaliumfumarat.

Um zu diesem Estersalz der Fumarsäure zu gelangen, wurde nach Shields[1]) der Fumarsäurediäthylester zur Hälfte verseift.

Zur Gewinnung des Diäthylesters werden 96½ g pulverisierte Fumarsäure (von Kahlbaum) mit 400 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dann destilliert man den Alkohol ab, wäscht das zurückgebliebene Oel mit wenig Kaliumcarbonatlösung, hierauf mit Wasser und trennt die ölige Schicht von der wässerigen. Letztere wird mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, der Aether mit dem Oel vereinigt und beide werden mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Filtrieren wird im Vakuum destilliert; dabei gehen bei 10 mm Druck und 102° 120 ccm des farblosen, aggresiv riechenden, zum Husten reizenden Esters über. — Im Fraktionskolben bleibt ein bei angegebener Temperatur flüssiger, in der Kälte krystallinisch erstarrender Rückstand, der nach dem Ester zum Teil in dünnen Blättchen übergeht und bei 68° schmilzt. Durch seine Löslichkeit in Wasser — die Lösung reagiert sauer —, in Alkohol und Aether und durch den Uebergang ins Esterkaliumsalz der Fumarsäure beim Neutralisieren mit Kaliumcarbonat charakterisiert sich dieser nicht überdestillierte Rückstand als Aethylfumarsäure.

Zur Herstellung des Esterkaliumsalzes aus dem Diäthylester werden 50 g von letzterem mit 150 ccm absolutem Alkohol gemischt und in einem grossen Erlenmeyer'schen Kolben nach und nach mit 15,79 g titriertem Kaliumhydroxyd in 470 ccm Alkohol versetzt, so dass der Diäthylester in kleinem Ueberschuss verbleibt. Nach einiger Zeit scheidet

[1]) Shields, Journ. Chem. Soc. 59, 738.

sich ein weisser Niederschlag von Dikaliumfumarat aus. Der verschlossene Kolben wird über Nacht stehen gelassen, dann wird vom ausgeschiedenen, manchmal aufgequollenem Niederschlag filtriert, mit Alkohol nachgewaschen, und aus dem Filtrat der Alkohol abdestilliert. Es bleibt ein fester Körper zurück, der mit Wasser aufgenommen und durch Schütteln mit Aether von noch unverändertem Diäthylester befreit wird. Die Lösung des Fumarsäureestersalzes wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wobei es in perlmutterglänzenden, dem Estersalz der Maleïnsäure ähnlichen Schuppen zurückbleibt. Es bildet grössere Blätter als das Kaliumsalz der Aethylmaleïnsäure und schmilzt bei 220° unter Zersetzung und Gasentwicklung, nachdem schon bei 190° Bräunung eingetreten war. — Die Ausbeute an Estersalz aus dem Diäthylester ist, wenn man die wiedergewonnene Menge des letzteren in Abzug bringt, fast theoretisch. Zur Verbesserung derselben ist von Wichtigkeit, dass in starker Verdünnung mit Alkohol gearbeitet und dass das alkoholische Kaliumhydroxyd tropfenweise unter fortwährendem Schütteln zugegeben wird. — Der Nachweis, dass das erhaltene Produkt reines Aethylkaliumfumarat war, geschah durch Verseifung mit Normalnatronlauge. 2,33 g verbrauchten 12,8 ccm $^1/_1$ N. Na ON in Uebereinstimmung mit der Theorie.

Elektrolyse.

Hier wie bei allen folgenden Elektrolysen wurde nur das Mischungsverhältnis 1 Molekül Estersalz auf 3 Moleküle Kaliumacetat in Anwendung gebracht.

Kathodenraum.	Anodenraum.
Kaliumcarbonatlösung.	24 g Aethylkaliumfumarat, gelöst in 16 ccm Wasser + 55 ccm Kaliumacetatlösung (1 ccm = 0,7 g).

Die Stromstärke betrug 2 Ampère, die Spannung 14 bis 20 Volt.

Die sich am positiven Pol entwickelnden Gase hatten folgende Zusammensetzung:

	Beginn der Elektrolyse	Nach 2^h	4^h
CO_2 =	56,6 %	72,2 %	71,4 %
unges. Kohlenw. =	2,2	2,2	2,2
O =	2,0	?	2,0
CO =	0,6	0,4	1,4
Gasrest =	38,6	?	23,0

	Nach 6^h
CO_2 =	68,0 %
unges. Kohlenw. =	3,0
O =	1,4
CO =	0,8
Gasrest =	26,8

Man sieht, dass die Gasanalyse ziemlich schwankende Werte ergibt, Zahlen, welche auf einen glatten Verlauf der Elektrolyse nicht schliessen lassen.

Es sei hier eingeschaltet, dass statt des aus Wasser umkrystallisierten Aethylkaliumfumarates auch Estersalz direkt verwendet wurde, welches beim Abdestillieren des Alkohols zurückgeblieben war. Dieses hatte halbweiche Beschaffenheit und zeichnete sich vor den perlmutterglänzenden Schuppen durch grössere Löslichkeit aus.

Um das während des Stromdurchgangs beobachtete lebhafte Schäumen der Anodenflüssigkeit zu verringern, wurde etwas Aether an deren Oberfläche geblasen. Bald nach Beginn der Elektrolyse schieden sich auf dem Elektrolyten Schmieren ab und später hatte sich eine Oelschichte gebildet, die umfangreicher war als die in gleicher Zeit aus dem Gemisch des Maleïnsäureestersalzes mit Kaliumacetat entstandene. Der Elektrolyt färbte sich immer dunkler und hatte nach vierstündigem Stromdurchgang schwach alkalische Reaktion ange-

nommen. Beim Neutralisieren mit Eisessig entwich unter Acetaldehyd-Geruch Kohlendioxyd. Nach sechsstündiger Elektrolyse wurde nur wenig Oel gebildet und daher zur Untersuchung der entstandenen Produkte geschritten.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Der Inhalt der Vorlage wurde mit dem Elektrolyten vereinigt. Des Neutralisierens bedurfte es nicht mehr, da die elektrolysierte Flüssigkeit schon alkalische Reaktion besass. Der wässerige Teil wurde mit Aether mehrmals ausgezogen, der Aether mit dem Oel vereinigt und beide mit (geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Dabei trat eine eigentümliche Erscheinung auf. Nach dem ersten Tag des Stehenlassens mit Chlorcalcium wurde die Flüssigkeit vollständig klar, nach längerem Stehen aber trübte sie sich wieder. Da diese Erscheinung besonders bei Anwendung des gewöhnlichen, gekörnten Chlorcalciums bemerkbar war, so dürfte dieselbe vielleicht durch geringe Verseifung des vorhandenen Esters infolge eines Kalkgehaltes des Chlorcalciums ihre Erklärung finden. Es scheint aber, dass in einigen Fällen die Anwesenheit von Alkohol in der ätherischen Lösung Veranlassung zu diesem ungewöhnlichen Verhalten gab.

Der Aether wurde nun verdampft, wobei Acetaldehyd, durch seinen Geruch wahrnehmbar, mit dem Aether entwich; bei 90—105° destillierte eine geringe Menge einer Flüssigkeit über von den Eigenschaften eines Aldehyds, der Brom addierte und auch seinem Geruch nach Crotonaldehyd war. Das zurückbleibende hellgelbe Oel wurde im luftverdünnten Raum fraktioniert:

1. Fraktion, bei 300 mm Druck zwischen 100° u. 140° übergehend,
2. „ „ 20 „ „ „ 160° „ 225° „ ;

eine schwarze, pechähnliche, am Kolben festhaftende Masse blieb als Rückstand.

1. Fraktion. (100°—140° bei 300 mm Druck.)

Diese Fraktion hatte Geruch und Charakter eines ungesättigten Esters und war, an der Luft nochmals destilliert, zum grössten Teil zwischen 134° und 138° als wasserhelle, scharf riechende Flüssigkeit übergegangen, deren Elementaranalyse Zahlen ergab, welche mit den für den erwarteten Isocrotonsäureäthylester berechneten ziemlich genau übereinstimmten. Da die Menge des Esters zu klein war, konnten bessere Reinigung und exakter stimmende Zahlen nicht erzielt werden.

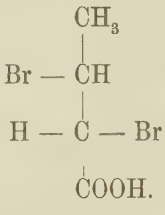
0,204 g der Flüssigkeit erzeugten 0,471 g CO_2 + 0,166 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für Isocrotonsäureäthylester
62,84 % C	63,16 % C
9,02 % H	8,77 % H
28,14 % O	28,07 % O.

Dieser Ester wurde in gleicher Weise verseift, wie es bei der Verarbeitung der Produkte aus dem Aethylkaliummaleïnat und Kaliumacetat angegeben ist; bei der Zersetzung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure wurde eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure erhalten, welche aus Aether als gelbe, ölige Flüssigkeit von stechendem, Crotonsäure-ähnlichem Geruch zurückblieb und welche Brom addierte. Durch Stehenlassen in der Kälte war sie nicht zur Krystallisation zu bringen, doch verwandelte sie sich bei der Destillation bei 172° zum Teil in eine feste Säure vom Geruch und Schmelzpunkt (72°) der Crotonsäure. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass ursprünglich Isocrotonsäure vorgelegen hat, und dass deren Aethylester in dieser Fraktion enthalten war.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad HC - CH_3 \\ \qquad\qquad \| \\ C_2H_5OOC - CH. \end{array}$$

An die Isocrotonsäure wurde nach Wislicenus-Langbein[1]) Brom addiert. Sie wurde mit Schwefelkohlenstoff und Brom in der Kälte versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und überschüssigen Broms im Luftstrom blieb ein dicker gelber Syrup zurück, aus dem sich einige wenige Krystalle ausgeschieden hatten. Die dicke Flüssigkeit ist ohne Zweifel Isodibromcrotonsäure.



Um nachzuweisen, ob neben Isocrotonsäureäthylester sich auch Crotonsäureäthylester gebildet hatte, also durch den elektrischen Strom eine Umlagerung verursacht worden wäre, wurde die erst vor kurzem von Autenrieth veröffentlichte Methode der Unterscheidung dieser beiden Säuren mittelst ihrer Dibromanilide[2]) versucht. Die erhofften Resultate wurden aber nicht erhalten, da allein $\alpha\beta$ Dibrombuttersäureanilid nachgewiesen werden konnte, das sich nur aus Crotonsäure bildet. Es musste daher eine vollständige Umlagerung stattgefunden haben, wahrscheinlich hervorgerufen durch das Auftreten von Bromwasserstoffsäure bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung der Anilide der beiden Säuren. Der Grund davon ist nur nicht bekannt, da unter guter Kühlung und mit aller Vorsicht gearbeitet wurde.

2. Fraktion. (160°—225° bei 20 mm Druck.)

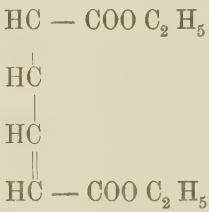
Die gelb gefärbte schwere Flüssigkeit erstarrte zum Teil beim Erkalten zu filzartigen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt

---

[1]) Wislicenus und Langbein, Ann. 248, 319 (1888).
[2]) Autenrieth, Ber. 34, 189 (1901).

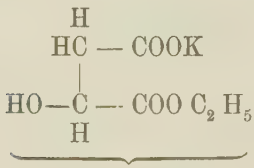
128°. (Bei 118° trat Sinterung ein.) Krystalle und Oel zeigten paraffinähnlichen Geruch, Estercharakter und addierten Brom in Chloroformlösung. Aus dem Oel schieden sich bei längerem Stehen immer mehr Krystalle ab. Mit alkoholischem Kaliumhydroxyd versetzt, fielen in kurzer Zeit gelbe Blättchen von strahligem Aussehen am Boden und an den Wänden des Kolbens aus. Aus diesem Salz wurde die Säure mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht, mit Aether ausgezogen und durch Tierkohle entfärbt. Beim Abdestillieren des Aethers wurde ein gelblich erscheinender, fettig weicher Körper erhalten, der sich beim Streichen auf Thon verschmierte. Er war in kaltem Wasser und Chloroform sehr wenig, in heissem Wasser etwas mehr löslich mit saurer Reaktion. Ich versuchte, die dem festen Körper anhängenden Schmieren mit Chloroform wegzuwaschen und ersteren aus heissem Wasser umzukrystallisieren, was aber nicht gelang. Der nicht krystallinische Körper, der zurückblieb, bräunte sich bei 217° und schmolz bei etwa 240° unter Zersetzung. Er scheint kein einheitlicher Körper gewesen zu sein, sondern aus einem Gemisch von Säuren bestanden zu haben. Um eine Trennung der Bestandteile dieses Gemenges zu veranlassen, wurde das durch nicht vollständige Neutralisation mit Natronlauge erhaltene Natriumsalz mit Silbernitrat fraktioniert gefällt, so zwar, dass Tropfen auf Tropfen Silbernitratlösung zugegeben wurde, bis die anfangs bräunliche Farbe des Niederschlags in fast reines Weiss übergegangen war. Dann wurde filtriert und wieder Silbernitrat zugesetzt; allein dieses rein weisse, scheinbar einheitliche Silbersalz nahm bald wieder Mischfärbung an, und die daraus mit Schwefelsäure freigemachte Säure stellte einen weissen, wieder leicht erweichenden Körper dar, dessen Zusammensetzung aufzuklären nicht möglich war. Der Umstand, dass die Lösung des Körpers in Soda mit Kaliumpermanganat sofort Braunfärbung ergab, bewies, dass derselbe ungesättigten Charakter hatte.

Eine vollständige Aufklärung über die Bestandteile dieser Fraktion konnte also nicht gegeben werden; doch darf aus theoretischen Erwägungen und aus manchem Verhalten der Ester und Säuren (z. B. sofortiges Ausfallen des Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung, hoher Schmelzpunkt der unreinen Säure, ungesättigter Charakter derselben) auf das Vorhandensein des erwarteten Muconsäureäthylesters im Estergemisch geschlossen werden.

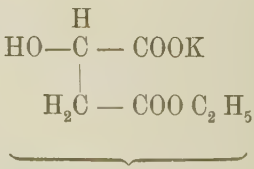


Elektrolyse von Aethylkaliummalat mit Kaliumacetat.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit habe ich schon bemerkt, dass zwei stellungsisomere Estersalze der Aepfelsäure existieren; bei dem einen Estersalz, das ich als Aethylkaliummalat I bezeichnete, ist die Estergruppe der Carbinolgruppe benachbart, das andere enthält die Estergruppe der Methylengruppe benachbart; diesem gab ich die Bezeichnung Aethylkaliummalat II.



Aethylkaliummalat I.



Aethylkaliummalat II.

Ein Estersalz wird direkt bei der Esterifizierung der Aepfelsäure nach Anschütz,[1]) das zweite durch Halbverseifung des Diesters gewonnen.

[1]) Anschütz, Ber. 18, 1952 (1885).

Herstellung der isomeren Aepfelsäureestersalze.

Eine Lösung von 100 g reiner Aepfelsäure in der nötigen Menge Alkohol wurde über Nacht in Eis stehen gelassen und am nächsten Morgen bei 0° Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Zur Entfernung von Salzsäure und Alkohol wurde hernach einen Tag lang Luft durch die dicke Flüssigkeit gesaugt und bei 30 mm Druck auf dem Wasserbade erhitzt. Das zurückbleibende, gelb gefärbte Oel destillierte zum grössern Teil bei einem Druck von 16 mm zwischen 128° und 145° unter starkem Stossen über. Das Destillat zeigte noch etwas Salzsäuregeruch und wurde zur Beseitigung desselben mit etwas Sodalösung geschüttelt und nochmals destilliert. Die Ausbeute an reinem, geruchlosem Diäthylester betrug 76½ g.

In dem Kolben, aus dem die bei der Esterifizierung erhaltenen Produkte destilliert worden waren, war eine ziemliche Menge einer gelben viskösen Flüssigkeit zurückgeblieben, welche sich als Monoester der Aepfelsäure erwies und aus der das zweite Estersalz hergestellt wurde, wie später beschrieben werden wird.

Zur Halbverseifung des Diäthylesters versetzte ich 20 g desselben mit ca. ½ l Alkohol und gab tropfenweise unter fortwährendem Schütteln 75 ccm einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung zu, welche in 1 ccm 0,075 K O H enthielt und liess die Flüssigkeit 30 Stunden lang stehen. Dabei schied sich eine geringe Menge eines weissen Körpers, wahrscheinlich äpfelsaures Kalium, aus. Von diesem wurde abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol wegdestilliert, wobei eine honigartige, gelblich gefärbte Flüssigkeit zurückblieb, in der sich bei längerem Stehen kleine Kryställchen bildeten. Dieser Körper wurde in Wasser gelöst und noch unveränderter Diäthylester (1,5 g) mit Aether extrahiert. Die Lösung des Estersalzes wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockene

eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen. Die Ausbeute betrug aus 76½ g Diäthylester 80 g des ölähnlichen Estersalzes, war also quantitativ. 0,3 g brauchten zur vollständigen Verseifung 15,5 ccm $^1/_{10}$ N. Na OH, was der berechneten Menge entspricht.

Ich erwähnte oben, dass bei der Destillation der Esterifizierungsprodukte der Aepfelsäure ein öliger Rückstand im Kolben blieb, nachdem die Hauptmenge des Diäthylesters übergegangen war. Dieser Rückstand wurde beim Abkühlen fest und krystallinisch, reagierte auf angefeuchtetes Lackmuspapier sauer und ging, bis auf eine kleine Oelschicht, mit Wasser in Lösung. Die wässerige Auflösung des festen Körpers, der Aepfelsäuremonäthylester war, wurde mit feingepulvertem Kaliumbicarbonat so lange versetzt, bis saure Reaktion und Kohlensäureentwicklung nicht mehr zu konstatieren waren. Dann wurde die geringe Oelschichte mit Aether entfernt, die wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückbleibende dicke Flüssigkeit im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen. Dabei schieden sich nach und nach Krystalle aus, aber vollständiges Festwerden trat auch bei längerem Stehen nicht ein, so dass eine Analyse des Salzes unterlassen wurde. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen Esterkaliumsalzes betrug 26 g.

Elektrolyse des durch Halbverseifung gewonnenen Aethylkaliummalates (I) mit Kaliumacetat.

Kathodenraum.	Anodenraum.
Kaliumcarbonatlösung.	33½ g Aethylkaliummalat I, gelöst in 22 ccm Wasser + 70 ccm Kaliumacetatlösung (1 ccm = 0,7 g).

Als Stromstärke wurden 2,4 Ampère gewählt, die Spannung betrug 14—15,5 Volt.

Die Gasanalysen lieferten folgende Zahlen:

Nach	1h	2h	3h	4h
CO_2 =	75,4 %	79,8 %	80,2 %	82,2 %
unges. Kohlenw. =	1,6	1,2	1,4	1,2
O =	0,8	0,8	0,6	0,6
CO =	1,0	1,0	0,6	0,8
Gasrest =	21,2	17,2	17,2	15,2

Nach	5h	6h
CO_2 =	71,6 %	59,4 %
unges. Kohlenw. =	1,4	1,8
O =	0,6	1,8
CO =	0,8	0,8
Gasrest =	25,6	36,2

Auch hier färbte sich der Elektrolyt bald nach Schliessung des Stromkreises gelb, es trat ziemlich heftige Gasentwicklung ein, und nach kurzer Zeit wurden an der Oberfläche Oeltropfen sichtbar. Die Farbe des Elektrolyten wurde mit längerer Dauer der Elektrolyse immer dunkler. Nach dreistündigem Stromdurchgang war seine ursprünglich neutrale Reaktion in eine schwach saure übergegangen, so dass mit Kaliumbicarbonat neutralisiert werden musste; nach abermals 2 Stunden war die Reaktion alkalisch geworden. Als die Elektrolyse 6 Stunden gedauert hatte, bildeten sich nur mehr ganz geringe Quantitäten Oeles, intensiver Geruch nach Aldehyden (Acet- und Crotonaldehyd) zeigte stärkere Oxydationswirkungen an und der Versuch wurde unterbrochen.

Bei den Estersalzen der Aepfelsäure bildeten sich so viele synthetische Produkte, dass es sich empfahl, die Oelschichten stündlich abzuheben.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Der schwach saure Inhalt der Vorlage wurde, wie immer, mit dem Elektrolyten vereinigt, neutralisiert und mit Aether mehrmals ausgezogen. Der Aether wurde mit den öligen Produkten vereinigt, beide mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Es konnten 3 Fraktionen aufgefangen werden:

1. Fraktion: das auf dem Wasserbade Uebergehende.
2. „ zwischen 115° und 160° übergehend.
3. „ bei 10 mm Druck zwischen 107° u. 138° übergehend.

Den Schluss bildete ein unter 10 mm Druck bei 195° siedender geringer Nachlauf.

1. Fraktion.

Auf dem Wasserbade destillierte mit dem Aether ein Körper über, der die Reaktionen eines Aldehyds erkennen liess. Er wurde durch Schütteln mit Natriumbisulfit aus dem Aether entfernt und bildete mit ersterem sich über Nacht abscheidende Krystalle. Aus der Bisulfitverbindung wurde der Aldehyd durch gelindes Erwärmen mit Soda freigemacht und in frisch gefülltes Silberoxyd geleitet, welches in Wasser suspendiert war. Es trat sofort Reduktion des Silberoxyds ein, und wie der bei der Destillation bemerkbare Geruch nach Acetaldehyd schon vermuten liess, war die beim Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff entstandene Säure Essigsäure, die durch Destillation mit Wasserdampf isoliert und mit Aether ausgezogen wurde. Sie wurde durch ihren Geruch erkannt und durch das Auftreten des scheusslichen Kakodylgeruches beim Erhitzen ihres festen Natriumsalzes mit Arsenik.

Der geringe Rest dieser Fraktion, der beim Abdestillieren des Aethers auf dem Wasserbade zurückblieb, reduzierte ebenfalls Silberoxyd. Die auf oben beschriebene Weise aus

dem Silbersalz erhaltene Säure konnte durch den Geruch als Crotonsäure erkannt werden. Daher war der zweite Aldehyd dieser Fraktion Crotonaldehyd.

2. Fraktion, 115°—160°.

Die 2. Fraktion entfarbte Brom in Chloroformlösung nicht, bräunte aber Kaliumpermanganat in Sodalösung. Sie bildete ein auf Wasser schwimmendes Oel von stechend scharfem Estergeruch und gab mit schwach ammoniakalischer Silberlösung weisse Ausscheidung, die sich nach längerem Stehen schwärzte. Wasser, mit dem die Fraktion geschüttelt wurde, zeigte saure Reaktion. Daher wurde mit Kaliumcarbonatlösung neutralisiert und das darin unlösliche Oel von dem wässerigen Teil durch Ausäthern getrennt. Aus dem wässerigen Kaliumsalz wurde auf die gewöhnliche Art eine Säure gewonnen, welche lange Nadeln bildete und scharfen Geruch besass. Mit Brom stehen gelassen, entwickelte sie Bromwasserstoffsäure, doch ist es möglich, dass diese Wirkung dem Einflusse des Sonnenlichtes zuzuschreiben ist. Eine weitere Untersuchung dieser Säure war wegen der ganz geringen Quantität nicht möglich.

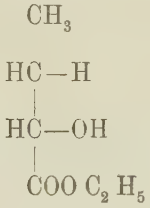
Der Hauptteil dieser Fraktion war in den Aether übergegangen und wurde nach dem Abdestillieren des letzteren verseift. Beim Versetzen des dabei gebildeten Kaliumsalzes mit Schwefelsäure bildeten sich Harze und war, besonders beim Erwärmen, intensiver Aldehydgeruch bemerkbar. Das Harz wurde durch Schütteln zusammengeballt, so dass leicht von ihm filtriert werden konnte, und nachdem Tropäolinpapier Schwefelsäure im Ueberschuss angezeigt hatte, wurde das Filtrat mit Wasserdämpfen destilliert. Die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit reagierte sauer gegen Lackmuspapier und wurde daher mit Soda neutralisiert. Mit Aether konnte daraus eine geringe Menge eines Aldehyds von ähnlichem Geruch, wie ihn Acetaldehyd besitzt, ausgezogen werden. Die mit Wasser-

dämpfen überdestillierte Säure zeigte vollkommen die Eigenschaften der Ameisensäure. Aus ihrem trockenen Natriumsalz entwickelte sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas — Kohlenoxyd —, ohne dass Ausscheidung von Kohle zu konstatieren war. Silbernitrat wurde zu einem grüngelben Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen in schwarzes Silber überging, Quecksilberchlorid wurde zu Chlorür reduziert. — Aber auch Essigsäure hat sich in dem Wasserdampfdestillat befunden. Beim Schmelzen des festen Natriumsalzes mit Arsenik trat nach längerer Zeit die Kakodylreaktion ein. Ob die Essigsäure aus ihrem Ester entstanden ist oder ein Zersetzungsprodukt einer höheren Säure mit Schwefelsäure darstellt, konnte ich nicht entscheiden.

Der Umstand, dass bei der Verarbeitung des Verseifungsproduktes dieser Fraktion Ameisensäure und ein Aldehyd aufgetreten sind, dürfte die Vermutung rechtfertigen, dass wir es hier mit einer α Oxysäure zu thun haben. Der Aldehyd, der wegen seiner Flüchtigkeit zum grossen Teil verloren gegangen war, konnte allerdings nicht als Propionaldehyd nachgewiesen werden, was nötig gewesen wäre, um die Säure als die nach der Theorie erwartete α Oxybuttersäure zu charakterisieren. Wenn also auch das Vorhandensein des Esters derselben in dieser Fraktion nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann, so dürfte die Wahrscheinlichkeit dafür doch sehr gross sein, besonders, wenn man den Nachweis von 2,5 Dioxyadipinsäureester in der 3. Fraktion dieser Elektrolysenprodukte und die Ergebnisse der Elektrolyse des Aepfelsäureestersalzes II — Bildung von β Oxybuttersäureester etc. — in Betracht zieht. Die Thatsache, dass die Fraktion bei 160° endigte, während der reine α Oxybuttersäureester bei 167°[1]) siedet, erklärt sich ungezwungen dadurch, dass bei der

[1]) Schreiner, Ann. 197, 15 (1879).

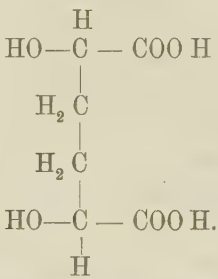
Destillation von Gemischen die einzelnen Anteile schon wesentlich unter ihren Siedepunkten übergehen können, wie dies beispielsweise bei der Verarbeitung der Produkte aus dem Estersalz der Maleïnsäure gleichfalls beobachtet wurde.



3. Fraktion. (107° — 138° bei 10 mm Druck.)

Auf Zugabe von alkoholischer Kalilauge fiel sofort ein weisser, krystallinischer Körper aus. Um noch mehr davon zu erhalten, wurde die Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen und am andern Tage filtriert. Das Filtrat wurde noch vier Stunden lang mit alkoholischem Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade erhitzt. Sodann wurde zur Absättigung überschüssiger Kalilauge Kohlendioxyd eingeleitet, der Alkohol abdestilliert und tropfenweise Salzsäure zugesetzt. Auch hier schieden sich zuerst Harzklumpen ab, die durch oftmaliges Schütteln zusammengeballt und dann filtriert wurden. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, als noch Harze auf Zusatz von Salzsäure entstanden und dann mit dem Säurezusatz bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier fortgefahren. Die entstandene Säure ging nur schwer in Aether über, so dass zehnmaliges Ausschütteln erforderlich war, um den grössten Teil derselben zu erhalten. Sie bildete weisse Blätter, vermischt mit einem braunen, scharf aber angenehm süsslich riechenden Syrup, welch letzterer sich durch Waschen mit Aether nicht ganz entfernen liess. Die feste Substanz war in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; in Aether löste sie sich verhältnismässig schwer. Sie wurde aus heissem Wasser um-

krystallisiert, jedoch war ihre Menge so gering, dass an eine durchgreifende Reinigung, besonders von der anhaftenden dicken Flüssigkeit, nicht gedacht werden konnte. Die wässerige Lösung der Säure zeigte aber eine sehr charakteristische Reaktion: mit sehr wenig Kaliumhydroxyd versetzt, bildete sich nach längerem Stehen und Reiben mit dem Glasstab ein krystallinischer Niederschlag eines sauren Kaliumsalzes, analog dem der Weinsäure. Diese Eigenschaften stimmen mit denen der Adipoweinsäure[1]) überein, und da bei der Elektrolyse des Aethylkaliummalats von der Konstitution: $KOOC-CH_2-CHOH-COOC_2H_5$ nach der Crum Brown-Walker'schen Reaktion ein solcher Ester entstehen kann, so dürfte der Schluss, dass wir es hier mit dieser Säure zu thun haben, wohl gerechtfertigt sein.



Ich habe versucht, von dieser Säure Salze herzustellen, um durch Umkrystallisation derselben eine Reinigung zu erzielen. Das gelang aber nicht in gewünschtem Masse, denn das Calcium- und Bariumsalz sind amorphe, häutige Massen, die sich leicht in Wasser lösen, während das Silbersalz zwar weiss und krystallinisch ist, aber bei dem Versuch, es umzukrystallisieren, sich braun färbt. Eine Analyse dieses Salzes stimmte allerdings annähernd auf adiponweinsaures Silber.

0,204 g im Vakuum getrockneten, etwas bräunlich gefärbten Silbersalzes gaben 0,130 g CO_2, 0,036 g H_2O und 0,128 g Ag_2O.

[1]) Gal, Gay-Lussac, Ztschrft. f. Ch. 1870, 410.

Gefunden	Für 2,5 dioxyadipinsaures (adipoweinsaures) Silber berechnet
1,96 % H	2,04 % H
17,40 % C	18,37 % C
58,23 % Ag	55,10 % Ag
22,41 % O	24,49 % O.

Nachlauf.

Der bei 195° siedende Nachlauf stellte eine schwere, gelbe Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Sie wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus warmem Aether, in dem sie bedeutend leichter löslich war als in kaltem, gereinigt und in Form weisser, baumartig verzweigter Nadeln vom Schmelzpunkt 135° (Sinterungspunkt 128°) erhalten. Der Ester löste sich in Chloroform, addierte weder Brom, noch konnte er nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion benzoyliert werden. Bei der Verseifung und dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde eine geringe Menge einer grauen Substanz erhalten, welche bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure noch nicht geschmolzen war. Diese Eigenschaften dürften auf ein Kondensationsprodukt aromatischer Natur hinweisen, das möglicherweise bei der Destillation elektrolytisch gewonnenen Oeles aus irgend einem der vorhandenen Körper entstanden ist.

Elektrolyse von Aethylkaliummalat II mit Kaliumacetat.

Das zu dieser Elektrolyse dienende Estersalz wurde dargestellt durch Neutralisation des bei der Esterifizierung von Aepfelsäure neben dem Diester entstandenen Monoesters. Ich versuchte, den Monoester in grösserer Ausbeute durch 4tägiges Stehenlassen und 7stündiges Erhitzen eines Gemisches von 50 g reiner Aepfelsäure und 100 ccm absoluten Alkohols, in welches einige Blasen trockenen Salzsäuregases eingeleitet

waren, zu erhalten, jedoch mit negativem Erfolg, denn beim Neutralisieren der alkoholischen Lösung fiel alle Süure in Form von Dikaliummalat aus. — Es konnten deshalb nur 26 g dieses Estersalzes zur Elektrolyse verwendet werden.

Elektrolyse.

Kathodenraum.	Anodenraum.
Kaliumcarbonatlösung.	26 g Aethylkaliummalat II, gelöst in 17 ccm Wasser + 55 ccm Kaliumacetatlösung (1 ccm enthält 0,7 g $KC_2H_3O_2$).

Die Stromstärke wurde zu 2,5 Ampère gewählt, die Spannung betrug 14—20 Volt.

Die Gasanalysen ergaben folgende Zahlen:

	Nach	1h	2h	3h
CO_2	=	79,6 %	79,0 %	77,4 %
unges. Kohlenw.	=	0,6	1,2	1,4
O	=	0,4	0,6	0,8
CO	=	0,8	0,8	0,8
Gasrest	=	18,6	18,4	19,6

	Nach	4h
CO_2	=	76,0 %
unges. Kohlenw.	=	2,4
O	=	0,6
CO	=	0,4
Gasrest	=	20,6

Etwa 10 Minuten nach Beginn der Elektrolyse war die Bildung brauner Oeltropfen zu bemerken, die sich zu einer mehr und mehr wachsenden Schicht zusammensetzten und nach je einstündiger Dauer des Stromdurchgangs abgehoben

wurden. Die Elektrolyse ging, wie aus den Zahlen der Gasanalyse ersichtlich ist, glatt und gleichmässig vor sich, jedoch musste sie nach 4 Stunden beendigt werden, weil das Volumen des Elektrolyten zu klein geworden war. Seine Reaktion blieb neutral. Oel und wässeriger Teil wurden wieder getrennt, aus letzterem mit Aether etwa vorhandene Aldehyde und Alkohole ausgezogen und der Aether mit dem Oele vereinigt und beide mit Natriumsulfat getrocknet. Der in dem Aether enthaltene Körper reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Er wurde daher mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die sich absetzende wässerige Schicht von der darüber befindlichen ätherischen getrennt.

Die Natriumbisulfitverbindung liess beim Erwärmen mit überschüssiger Soda den Geruch des Crotonaldehyds erkennen. Sie wurde mit Wasserdämpfen destilliert und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen. An der Oberfläche desselben schwamm ein farbloses Oel von obstartigem, Acetessigesterähnlichem Geruch, das sich merkwürdigerweise in wässeriger Soda vollständig auflöste. Bei längerem Stehen des feuchten Oeles an der Luft verlor dieses Geruch und Oelcharakter. Nach diesen Kennzeichen musste es der Ester einer Aldehydsäure sein. Thatsächlich liess sich der Formylessigester als Produkt der Elektrolyse vermuten. Um nun diesen Aldehydsäureester am besten zu charakterisieren, oxydierte ich denselben durch Schütteln und Stehenlassen mit frisch gefälltem Silberoxyd. Das entstandene Silbersalz zersetzte ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Suspension seines Gemisches mit dem reduzierten Silber, ätherte die Säure aus und kochte sie mit überschüssigem, alkoholischem Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade. Das nach dem Abdampfen des Alkohols verbleibende Kaliumsalz musste nun dasjenige der Malonsäure sein. In der That war die nach dem Zusatz von Salzsäure durch Aether ausgezogene Säure ein fester Körper, der nach dem Eindampfen seiner wässerigen

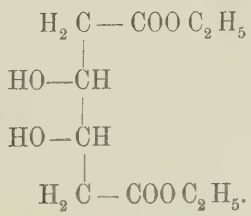
Lösung auf dem Wasserbade und dem Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure einen nicht deutlich wahrnehmbaren Schmelzpunkt zwischen 130° und 140° zeigte, sich unterhalb 150° zersetzte und ohne Zweifel Malonsäure war, was für die Anwesenheit von Formylessigester (oder β Oxyacrylsäureester) in den Elektrolysenprodukten beweisend ist.

$$\begin{array}{l} H—C=O \\ \quad | \\ H_2C—COO\,C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} H—C—OH \\ \quad \| \\ HC—COO\,C_2H_5. \end{array}$$

Formylessigester und Crotonaldehyd fanden sich also in dem an Natriumbisulfit gebundenen Teil der Elektrolysenprodukte. Der damit unverändert gebliebene ölige Anteil wurde nach dem Abdestillieren des Aethers mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift und in ähnlicher Weise verfahren, wie schon bei den vorher untersuchten Estern geschildert worden ist. Beim Behandeln des trockenen Kaliumsalzes mit Schwefelsäure war sofort Crotonsäuregeruch aufgetreten, der sich beim Erwärmen und bei der Destillation mit Wasserdampf noch steigerte. Der mit Aether aus dem Wasserdampfdestillat ausgezogene Körper zeigte denn auch die Eigenschaften dieser ungesättigten Säure. Sie wurde als Oel beim Abdunsten des Aethers erhalten und erst beim Stehen am offenen Fenster über Nacht fielen Krystalle aus, welche ungereinigt, den Schmelzpunkt 69° aus Aether umkrystallisiert, einen solchen von 72° zeigten. Es ist klar, dass Crotonsäureäthylester nicht direkt erhalten werden kann, wenn man ein Gemisch von Aethylkaliummalat und Kaliumacetat der Elektrolyse unterwirft, sondern die als Verseifungsprodukt konstatierte Crotonsäure muss als sekundäres Produkt aus einer andern bei der Elektrolyse gebildeten Hydroxylhaltigen Säure entstanden sein. Diese primär gebildete Säure kann aber keine andere gewesen sein als β Oxybuttersäure, die wie alle β Oxysäuren bei der Einwirkung von Schwefel-

säure oder bei der Destillation Wasser verliert und in eine ungesättigte Säure übergeht. Man muss daher annehmen, dass β Oxybuttersäureäthylester in dem durch die Elektrolyse erzeugten Oel anwesend war und dass das durch Neutralisation des Aepfelsäuremonoesters erhaltene Aethylkaliummalat II die Hydroxylgruppe in der β- oder 2-Stellung zur Estergruppe gebunden enthält.

Bei dem Ansäuern des Verseifungsproduktes hatte sich ausser der mit Wasserdämpfen flüchtigen Crotonsäure noch eine nicht flüchtige Säure konstatieren lassen, welche durch Ausäthern des Kolbeninhalts isoliert wurde. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine braun gefärbte, fettige, leicht erweichende Masse zurück, welche weder durch Streichen auf Thon, noch durch Waschen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Aceton und Petroleumäther, noch durch Umkrystallisieren oder Herstellung von Salzen zu reinigen war. Da die Vermutung nahe lag, es könnte hier eine Dioxyadipinsäure vorhanden sein, welche nach der Crum Brown-Walker'schen Reaktion aus zwei elektrolytischen Resten des Aethylkaliummalats sich gebildet hätte, so wurde die fettige, unangenehm zu verarbeitende Masse mit rauchender Jodwasserstoffsäure zur Ueberführung in Adipinsäure erhitzt. Thatsächlich ergab sich, dass die entstehende blättrig krystallinische Säure den Schmelzpunkt 143° der Adipinsäure besitzt, und es darf der Ester der nichtflüchtigen Säure billig als 3,4 Dioxyadipinsäurediäthylester angenommen werden.



Es wurde auch eine kleine Menge einer nicht weiter untersuchten aromatischen Säure erhalten, die wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt des Formylessigesters darstellt.

Elektrolyse von Aethylkaliumtartrat mit Kaliumacetat.

Herstellung von Aethylkaliumtartrat.

Nach Guérin[1]) wurden 140 g feingepulverte reine Weinsäure mit über 250 g absolutem Alkohol acht Stunden lang auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 60°—80° am Rückfluss erhitzt. Alsdann wurde $^1/_3$ des Alkohols abgedampft und durch Wasser ersetzt. Da nach 14tägigem Stehen bei einer Temperatur von 10°—15° sich keine Krystalle von Aethylweinsäure ausgeschieden hatten, so stellte ich das Bariumsalz derselben her. Ich verdünnte die konzentrierte Lösung der Aethylweinsäure, erwärmte sie auf dem Wasserbade auf 60°—70° und trug unter beständigem Umrühren mit dem Glasstab Bariumcarbonat ein so lange, als noch Kohlendioxydentwicklung bemerkbar war. Bariumtartrat und Bariumcarbonat setzten sich dabei als schwere Niederschläge zu Boden, so dass dekantiert und leicht filtriert werden konnte. Den Rückstand wusch ich mit heissem Wasser nach und konzentrierte das Filtrat, das aus wasserlöslichem Aethylbariumtartrat bestand. Aus diesem Bariumsalz der Aethylweinsäure stellte ich durch wechselseitige Umsetzung vermittelst Kaliumsulfat das Aethylkaliumtartrat her. Dieses filtrierte ich vom Bariumsulfatniederschlag ab, konzentrierte es und versetzte es zur Fällung von überschüssigem Kaliumsulfat mit 96%igem Alkohol so lange, bis keine Abscheidung dieses Salzes mehr sichtbar war. Dann filtrierte ich nochmals, dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene ein und presste die zurückbleibenden weissen Krystalle auf

[1]) Guérin, Ann. 22, 238 (1837).

Thon ab. Sie hatten den Schmelzpunkt 205° und erwiesen sich auf Zusatz von Bariumchlorid als frei von Schwefelsäure. Die Ausbeute betrug aus 140 g Weinsäure 119 g Estersalz, was 45 % der Theorie gleichkommt.

Elektrolyse.

Kathodenraum.	Anodenraum.	
Kaliumcarbonatlösung.	24 g Aethylkaliumtartrat, gelöst in 24 ccm Wasser + 10,5 „ „ + 36,2 „ Kaliumacetatlösung (1 ccm = 0,902 g)	20 ccm Wasser + 46,7 ccm $KC_2H_3O_2$ (1 ccm = 0,7 g).

Wegen der schwereren Löslichkeit des Athylkaliumtartrates erwies sich das gewöhnlich zu den Elektrolysen verwendete Konzentrationsverhältnis 1,5 g Estersalz in 1 ccm Wasser hier als nicht brauchbar; sogar, als ich auf 1 g Estersalz 1 ccm Wasser in Anwendung brachte, blieb noch eine kleine Menge des Aethylkaliumtartrates ungelöst. Es wurde nun die zur Lösung des Rückstandes noch notwendige Wassermenge auf folgende Weise beschafft. Statt der bei den andern Elektrolysen verwendeten Kaliumacetatlösung, welche in 1 ccm 0,7 g $KC_2H_3O_2$ enthielt, wurde hier eine solche zur Mischung genommen, bei welcher in 1 ccm 0,902 g $KC_2H_3O_2$ gelöst sind. Die zur Verdünnung auf das Verhältnis 1 ccm = 0,7 g $KC_2H_3O_2$ nötige Wassermenge (10,5 ccm) wurde nicht der konzentrierten Kaliumacetatlösung zugesetzt, sondern dem Estersalz, wodurch dieses vollständig in Lösung ging. Allein bei der Mischung mit Kaliumacetat fiel das Aethylkaliumtartrat wieder heraus (unter gelindem Erwärmen). Durch Zusatz von weiteren 20 ccm Wasser konnte das Gemisch in eine für die Elektrolyse geeignete lösliche Form gebracht werden.

Die Stromstärke wurde hier zu 1,6 Ampère gewählt, wobei die Spannung 11—12½ Volt betrug.

Die Gasanalysen ergaben folgende Zahlen:

	Nach	1h	2h	4h
CO_2	=	77,0 %	78,6 %	78,6 %
O	=	0,4	0,6	0,4
CO	=	1,2	2,6	2,0
Gasrest	=	21,4	18,2	19,0

	Nach	6h
CO_2	=	73,4 %
O	=	1,2
CO	=	2,0
Gasrest	=	23,4

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Wirkung des elektrischen Stromes anfangs hauptsächlich in der Zersetzung von Kaliumacetat bestand, während nach der vierten Stunde die Oxydationswirkung des elektrolytischen Sauerstoffs bedeutender in Erscheinung tritt. Nach zweistündiger Elektrolyse war noch keine merkliche Veränderung eingetreten, ausser einer schwachen Gelbfärbung des Elektrolyten, die immer dunkler wurde. Nur ein süsslicher Aldehydgeruch liess erkennen, dass in geringem Masse doch schon Oxydation eingetreten war. Ein durch Synthese entstandener Ester konnte in Form eines Oeles auch bis zum Schluss der Elektrolyse nicht wahrgenommen werden. — Nach zwei Stunden hatte der positive Elektrolyt saure Reaktion angenommen, welche mittelst Kaliumbicarbonat beseitigt wurde, aber stets von neuem auftrat. Nach achtstündiger Dauer des Stromdurchgangs enthielten die am positiven Pol abziehenden Gase grössere Mengen Sauerstoff und Kohlenoxyd. Daher wurde nach dieser Zeit der Strom abgestellt und die Anodenflüssigkeit der Untersuchung auf entstandene Elektrolysenprodukte unterzogen.

Elektrolyt und wässeriger Inhalt der Vorlage reagierten sauer und wurden mit Kaliumbicarbonat neutralisiert. Bei dieser Operation entwich mit dem Kohlendioxyd ein Strom von Acetaldehyd. Auch beim gelinden Erwärmen des Elektrolyten auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler trat der Geruch dieses Aldehyds in intensiver Weise hervor und in einer Vorlage befindliches, in Wasser suspendiertes, frisch gefälltes Silberoxyd wurde augenblicklich reduziert. Aus dem Silbersalz der entstandenen Säure wurde vermittelst Kochsalzlösung das Natriumsalz hergestellt, von dem abgeschiedenen Chlorsilber filtriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Das Natriumsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei eine Säure in Freiheit gesetzt wurde, die mit Wasserdämpfen flüchtig war und den Geruch sowie die Reaktionen der Essigsäure hatte. Ihr trockenes Natriumsalz gab, mit Arsenik erhitzt, den bekannten Kakodylgeruch. Ferrichloridlösung nahm auf Zusatz der Lösung des Natriumsalzes der Säure braunrote Farbe an, die beim Erhitzen mit Wasser in einen braunroten, flockigen Niederschlag überging. Daraus ergibt sich, dass der bei der Elektrolyse entstandene, niedrig siedende Aldehyd Acetaldehyd ist.

Der Elektrolyt wurde nun mit Wasserdampf destilliert, das in der Vorlage befindliche, neutral reagierende Destillat mit Chlornatrium gesättigt und wieder der Destillation unterworfen. Dieses Verfahren wurde längere Zeit fortgesetzt und hiebei stets nur die ersten Anteile des Uebergegangenen aufgefangen. Auf diese Weise konnte schliesslich eine mit Wasser gemischte Flüssigkeit erhalten werden, die beim Trocknen mit Pottasche sich als gelb gefärbter Ring über der wässerigen Flüssigkeit darstellte und die bei der Fraktionierung fast ausschliesslich zwischen 76° und 78° überdestillierte. Die gereinigte Flüssigkeit war farblos und wasserhell, zeigte weingeistigen Geruch und die Reaktionen des Aethylalkohols. Mit wenig Jod und etwas Kalilauge bildeten sich

gelbe, tafelförmige Krystalle, welche den süsslich scharfen Geruch des Jodoforms besassen. Durch roten Phosphor und Jod ging die Flüssigkeit beim Erwärmen in das bei 70° siedende Jodäthyl über, weshalb die Identität dieses Körpers mit Aethylalkohol, über allen Zweifel erhaben, festgestellt ist. Bei der Fraktionierung desselben blieben einige Tropfen eines Rückstandes von dem charakteristischen Geruch des Crotonaldehyds.

Beim Erhitzen des Elektrolyten auf über 100° zersetzte sich dieser unter heftigem Stossen. Ich dampfte daher einen Teil desselben auf dem Wasserbade zur Trockene ein und setzte zu der wiederhergestellten konzentrierten Lösung, nachdem von Schmieren filtriert worden war, Chlorcalciumlösung in der Wärme zu, was einen bräunlich gefärbten, sich bald krystallinisch absetzenden Niederschlag zur Folge hatte, der beim Waschen mit heissem Wasser zum Teil in Lösung ging, also durch Auskochen in einen löslichen und einen auf dem Filter zurückbleibenden unlöslichen Teil getrennt werden konnte.

Der in kochendem Wasser verbleibende Rückstand löste sich in Salzsäure und wurde durch Natriumacetat wieder krystallinisch herausgefällt. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop die für oxalsaures Calcium charakteristische Briefkouvertform. Um die freie Säure aus dem Kalksalz zu erhalten, wurde verdünnte Schwefelsäure in ganz geringem Ueberschuss zugesetzt, konzentriert und mit Aether extrahiert. Der beim Abdunsten des Aethers verbleibende feste Rückstand wurde in Wasser gelöst und gab bei der Reinigung dünne Prismen, die bei 98° schmolzen, also Oxalsäure waren und auch deren Reaktionen zeigten. Beim Versetzen ihrer Lösung mit Braunstein und Schwefelsäure wurde Kohlendioxyd entwickelt und angesäuertes Kaliumpermanganat wurde unter Freiwerden von Kohlendioxydgas sofort damit entfärbt. Die zur Neutralisation verbrauchte Menge Base stimmte auch auf die Formel der Oxalsäure:

0,097 g auf Thon getrockneter Substanz verbrauchten 15,8 ccm $^1/_{10}$ N. Na O H; berechnet für $H_2C_2O_4 . 2 H_2O$ = 15,5 ccm $^1/_{10}$ N. Na O H.

Wie oben erwähnt, ging beim Auskochen des Kalkniederschlages mit nicht zu viel Wasser ein Teil desselben in Lösung und konnte filtriert werden. Beim Erkalten dieses Filtrates schieden sich wieder Krystalle eines Kalksalzes aus. Ein solches Verhalten zeigt aber die Glyoxylsäure und die Fähigkeit des Calciumsalzes, ammoniakalische Silberlösung zum Silberspiegel zu reduzieren, machte die Vermutung, dass diese Aldehydsäure sich gebildet haben könnte, noch wahrscheinlicher. Ich verfuhr daher zum sicheren Nachweis dieser Säure nach Debus[1]) folgendermassen:

Zu dem durch heisses Wasser von oxalsaurem Calcium getrennten löslichen Calciumsalz setzte ich tropfenweise Oxalsäurelösung zu, bis damit kein Niederschlag mehr entstand. Dann filtrierte ich vom gebildeten oxalsauren Kalk ab und liess die Lösung der freien Säure im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen. Nach einigen Tagen war als Rückstand eine gelbe, syrupöse Masse geblieben, vermischt mit einigen Krystallen. Kalkwasser erzeugte in der wässerigen Lösung dieses Syrups in der Wärme keine, beim Abkühlen krystallinische Ausscheidung. Die Säure bildete ein tafelförmig krystallisierendes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 143°. Es ist nach allen diesen Reaktionen nicht zu zweifeln, dass hier wirklich Glyoxylsäure bei der Elektrolyse entstanden ist.

Im Filtrat des Kalkniederschlags konnte beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure erhalten werden, welche durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und die schon mehrfach beschriebenen Reaktionen erkennbar war.

---

[1]) Debus, Ann. 100, 4 (1856).